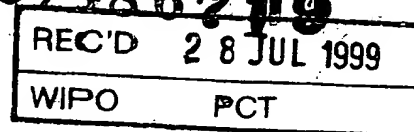


FR 99 / 1652



PCT/FR 99 / 01652

09/486710



EJU

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 JUIL. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

28 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

09 JUL 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 08808

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

9 JUL 1998

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen



demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

VITRAGE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES ELECTROCOMMANDABLES

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

**18, avenue d'Alsace
F-92400 COURBEVOIE**

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - si il s'agit d'un représentant)

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
S.A. au Capital de 51.582.500 F
39, Quai Lucien-LeFranc - B.P. 135
93303 AUBERVILLIERS CEDEX
T : 01.48.39.58.00

Véronique RENOUS CHAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 VR2 1998053 FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

FR98/08808

TITRE DE L'INVENTION :

VITRAGE A PROPRIETE OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES
ELECTROCOMMANDABLES

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

SAINT-GOBAIN VITRAGE
18, avenue d'Alsace
F-92400 COURBEVOIE
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BOIRE Philippe70 à 72, rue Mademoiselle
F-75015 PARIS - France**FIX Renaud**15, rue Esquerolles
F-75013 PARIS - France**GIRON Jean-Christophe**36, rue Traversière
F-75012 PARIS - France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 2 JUILLET 1999

Véronique RENOUS CHAN
Pouvoir No. 422-5/S-006

5

VITRAGE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES ELECTROCOMMANDABLES

10

La présente invention concerne les vitrages à propriétés optiques et/ou énergétiques électrocommandables.

15

Elle se rapporte ainsi à des vitrages dont certaines caractéristiques peuvent être modifiées sous l'effet d'une alimentation électrique appropriée, tout particulièrement la transmission, l'absorption, la réflexion dans certaines longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique, notamment dans le visible et/ou dans l'infrarouge, ou encore la diffusion lumineuse.

20

Il existe en effet une demande de plus en plus accrue pour des vitrages dits " intelligents " dont on peut moduler les propriétés.

25

Ainsi, sur le plan thermique, les vitrages dont on peut moduler la transmission/absorption dans au moins une partie du spectre solaire permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, train, avion, ..., et d'éviter ainsi un échauffement excessif de ceux-ci en cas de fort ensoleillement.

30

Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet

de volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des avions par exemple.

Beaucoup d'autres applications existent : on peut par exemple utiliser les vitrages à transmission/réflexion lumineuse variable pour faire des rétroviseurs, pouvant s'obscurcir en cas de besoin pour éviter d'éblouir le conducteur de la voiture. On peut aussi les utiliser pour des panneaux de signalisation routiers, pour tout panneau d'affichage, par exemple afin de ne faire apparaître le dessin/le message que par intermittence pour mieux attirer l'attention.

Une application particulièrement intéressante des systèmes à absorption lumineuse variable concerne les écrans de visualisation, notamment tous ceux équipant les télévisions et les matériels informatiques. En effet, ce type de vitrage permet d'améliorer le contraste de l'image, notamment en prenant en compte la luminosité ambiante.

L'intérêt que peuvent susciter de tels vitrages justifie que beaucoup de systèmes aient déjà été étudiés.

Ainsi, des systèmes connus permettant de moduler la transmission ou l'absorption lumineuse de vitrages sont notamment les systèmes dits viologènes, comme ceux décrits dans le brevet US-5 239 406 ou dans le brevet EP-A-O 612 826. Ceux-ci permettent d'obtenir une absorption variable essentiellement dans le domaine du visible.

Dans le même but, il existe également des systèmes dits électrochromes dont on rappelle brièvement le principe de fonctionnement : ceux-ci, de manière connue, comportent une couche d'un matériau électrochrome capable d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons et dont les états d'oxydation correspondant aux états insérés et désinsérés sont de coloration distincte, un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée

que l'autre. La réaction d'insertion ou de désinsertion est commandée par une alimentation électrique adéquate à l'aide d'un générateur de courant ou d'un générateur de tension. Le matériau électrochrome, usuellement à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis au contact d'une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice transparente et d'une source d'ions (des cations) telle qu'un électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine de commutations, il doit être associé à la couche de matériau électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de matériau électrochrome, de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît comme un simple médium des ions.

La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration, ou du moins transparente ou peu colorée quand la couche électrochrome est à l'état décoloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique à base d'oxyde de nickel ou d'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de prusse.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-O 338 876, EP-O 408 427, EP-O 575 207 et EP-O 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

→ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-O 253 713 et EP-O 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brev ts EP-O 382 623, EP-O 518 754 ou EP-O 532 408,

➤ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes " tout-solides ". Pour la description d'un système électrochrome " tout-solides ", on pourra se reporter aux demandes de brevets européens EP-
5 97/400702.3 (déposée le 27 mars 1997) et EP-O 831 360.

D'autres systèmes utilisent un peu différemment les matériaux d'insertion réversible d'ions du type électrochrome. Il s'agit par exemple des systèmes dits gazochromes, où le matériau électrochrome est muni d'une couche mince catalytique apte à décomposer l'hydrogène et monté
10 dans un double vitrage côté lame de gaz intercalaire : en envoyant de l'hydrogène dans l'espace intercalaire du double vitrage, l'oxyde de tungstène se colore. Il revient à l'état décoloré en injectant dans l'espace intercalaire de l'oxygène à la place de l'hydrogène.

Ces systèmes à matériau(x) d'insertion réversible sont
15 particulièrement intéressants en ce sens qu'ils permettent de moduler l'absorption dans un domaine de longueurs d'onde plus large que les systèmes viologènes : ils peuvent absorber de manière variable non seulement dans le visible, mais aussi, notamment, dans l'infrarouge, ce qui peut leur conférer un rôle optique et/ou thermique efficace.

20 Les systèmes viologènes ou électrochromes, déposés ou associés à des substrats transparents constituent des vitrages dont l'absorption et la transmission lumineuse (ainsi que la transmission énergétique) peuvent varier dans des plages données, plages déterminées notamment par le choix des matériaux électrochromes utilisés et/ou par le choix de leurs
25 épaisseurs.

Un autre type de vitrage " intelligent " est constitué par ce qu'on désigne sous le terme de valve optique : il s'agit d'un film comprenant une matrice de polymère généralement réticulé dans laquelle sont dispersées des micro-gouttelettes contenant des particules qui présentent
30 la propriété de se placer selon une direction privilégiée sous l'action d'un champ électrique ou magnétique. En fonction notamment du potentiel appliqué aux bornes des couches conductrices placées de part et d'autre

du film, et de la concentration et de la nature des particules orientables, le film présente des propriétés optiques variables. Ainsi, on connaît du brevet WO-93/09460 une valve optique à base d'un film comprenant une matrice en polyorganosilane réticulable et des particules orientables minérales ou organiques, plus particulièrement des particules absorbant la lumière telles que des particules de polyiodures. Quand le film est mis sous tension, les particules interceptent beaucoup moins la lumière que lorsqu'il est hors tension.

Un vitrage à diffusion lumineuse variable dont le principe de fonctionnement est similaire est également connu sous le terme de vitrage à cristaux liquides. Il est basé sur l'utilisation d'un film placé entre deux couches conductrices et à base d'une matière polymérique dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristaux liquides, notamment nématiques à anisotropie diélectrique positive. Les cristaux liquides, quand le film est mis sous tension, s'orientent selon un axe privilégié, ce qui autorise la vision. Hors tension, en l'absence d'alignement des cristaux, le film devient diffusant et empêche la vision. Des exemples de tels films sont décrits notamment dans les brevets européen EP-0 238 164, et américains US-4 435 047, US-4 806 922, US-4 732 456. Ce type de film, une fois feuilleté et incorporé entre deux substrats en verre, est commercialisé par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous le dénomination commerciale « Priva-lite ». On peut en fait utiliser tous les dispositifs à cristaux liquides connus sous les termes de « NCAP » (Nematic Curvilinearly Aligned Phases) ou « PDLC » (Polymer Dispersed Liquid Cristal). Ceux-ci peuvent en outre contenir des colorants dichroïques, notamment en solution dans les gouttelettes de cristaux liquides. On peut alors conjointement moduler la diffusion lumineuse et l'absorption lumineuse des systèmes.

On peut également utiliser, par exemple, les gels à base de cristaux liquides cholestériques contenant une faible quantité de polymère réticulé, comme ceux décrits dans le brevet WO-92/19695.

Tous ces différents systèmes/vitrages présentent cependant des limites qui leur sont intrinsèques, limites qui concernent notamment leur aspect optique.

Ainsi, dans le cas d'un vitrage de type électrochrome, on peut
5 moduler la plage des valeurs de transmission lumineuse (T_L) accessibles en ajustant par exemple l'épaisseur de la couche (ou des couches) à base de matériau d'insertion réversible. Cependant, pour un système donné, on ne peut que dans une certaine mesure déplacer la gamme de T_L vers des valeurs plus basses ou plus hautes, et on ne peut pas facilement l'élargir.
10 En outre, le choix du matériau d'insertion réversible va conditionner l'aspect colorimétrique en transmission et en réflexion du vitrage.

L'invention a alors pour objet de pallier ces inconvénients, en proposant notamment de nouveaux vitrages électrocommandables à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, dont on puisse
15 davantage moduler l'aspect optique.

L'invention a pour objet un vitrage incorporant au moins un système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, du type système à transmission/absorption lumineuse et/ou énergétique variable et/ou à diffusion lumineuse variable. Ce vitrage comporte en
20 outre au moins un moyen d'ajustement de l'aspect optique conféré par le système électrocommandable au vitrage. Ce moyen se présente avantageusement sous la forme d'au moins un revêtement à propriétés anti-réfléchissantes dans le visible .

Pour plus de simplicité, on désignera par la suite ce revêtement
25 sous le terme de " revêtement anti-reflets " et le système électrocommandable sous le terme de " système fonctionnel ".

Combiner au système fonctionnel un revêtement anti-reflets dont on peut ajuster précisément les caractéristiques permet effectivement de modifier les performances optiques du vitrage. Ainsi, le revêtement anti-
30 reflets peut influencer sur la plage de transmissions lumineuses que le vitrage peut avoir avec une alimentation électrique adhoc : il peut notamment décaler de façon contrôlée cette plage vers des valeurs de T_L plus haut s.

Concrètement, cela signifie que pour un système fonctionnel donné, l'ajout du revêtement anti-reflets va pouvoir modifier sa plage de T_L en fonction de l'application visée, sans avoir à modifier le système fonctionnel lui-même. Sur le plan de la fabrication des vitrages, cela permet une production beaucoup plus souple et rationnelle que si l'on
5 avait à fabriquer autant de systèmes fonctionnels différents que d'applications envisagées.

En effet, pour certaines applications, on vise un effet fortement colorant/absorbant à l'état sous tension, en s'accommodant d'une
10 certaine coloration résiduelle à l'état hors tension (par exemple si l'on veut tendre vers un vitrage à effet de volet à l'état coloré).

Au contraire, pour d'autres applications, il sera nécessaire que le vitrage ait, à l'état hors tension, peu ou même aucune coloration résiduelle. Cela peut être le cas, par exemple, des systèmes fonctionnels
15 pour écrans de visualisation. Et il est beaucoup plus simple de ne garder qu'un nombre aussi restreint que possible de systèmes fonctionnels " standards ", et de les adapter grâce au revêtement anti-reflets adhoc, revêtement généralement de fabrication beaucoup moins complexe que les systèmes fonctionnels.

20 Le revêtement anti-reflet peut également permettre d'élargir la gamme de T_L accessibles. C'est un avantage très important quelle que soit l'application visée, avantage notamment essentiel quand on utilise le vitrage pour renforcer le contraste d'écrans de visualisation. Cela est tout particulièrement vrai avec des nouvelles télévisions ayant recours à la
25 technologie du plasma, à écrans plats, dits également émissifs, qui tendent à avoir une luminosité plus faible que les télévisions standards à tube cathodique.

Un mode de réalisation avantageux du revêtement anti-reflets consiste à le déposer sur au moins une des faces extérieures du vitrage, c'est-à-dire les faces exposées directement à l'atmosphère ambiante du
30 vitrage. Ces deux faces peuvent être traitées, ou, dans le cas du vitrage d'écran de visualisation seulement, la face tournée vers l'extérieur de

l'appareil. De façon connue, ce revêtement peut comporter un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, et qui, par effet interférentiel, va tendre à abaisser la réflexion lumineuse du vitrage au profit d'une augmentation de sa transmission lumineuse. Des exemples d'empilements anti-reflets sont par exemple connus des brevets EP-O 728 712, EP-O 712 815, EP-O 791 562.

Ces couches sont généralement en matériau diélectrique du type oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 pour les couches à bas indice inférieur à 1,7, SnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 pour les couches à indice plus élevé d'au moins 1,9), ou encore de type fluorure (MgF_2 en tant que couche à bas indice) ou en de type nitrure comme Si_3N_4 ou des dérivés de silicium du type SiO_xN_z , SiO_xC_y .

Cependant, on peut aussi conférer au revêtement anti-reflets une fonction anti-statique, en incorporant dans le revêtement en tant que couche à bas ou haut indice une couche en un matériau au moins légèrement conducteur sur le plan électrique. On peut notamment choisir une couche d'oxyde métallique dopé comme $\text{SnO}_2:\text{F}$ ou ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) qui sont d'indice d'au moins 1,9 à 2,0 ou une couche en polymère conducteur.

Le revêtement anti-reflets peut également n'être constitué que d'une seule couche présentant un gradient d'indice de réfraction dans son épaisseur, par exemple obtenue par une technique de dépôt de type pyrolyse. Cette technique de dépôt à chaud permet l'obtention de couches particulièrement durables sur le plan mécanique, ce qui peut être très important selon l'application envisagée du système, notamment pour que le revêtement résiste au toucher, aux nettoyages répétitifs, ... Cette couche à gradient d'indice a en fait une composition chimique qui varie dans son épaisseur, par exemple du type SiOC ou SiON se rapprochant progressivement d'une composition de type SiO_2 .

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par le système fonctionnel audit

vitrage, comprenant au moins un revêtement atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage (cumulativement ou alternativement au revêtement anti-reflets précédent). En effet, dans certaines applications, par exemple dans le cas de vitrages pour écrans de visualisation en tous genres, il est préférable que la couleur en réflexion du vitrage soit la plus neutre possible, notamment de manière à ce qu'à l'état complètement décoloré le vitrage ne paraisse pas teinté du tout, et qu'il soit d'une teinte modifiant le moins possible la couleur de l'image apparaissant à l'écran. Le revêtement anti-reflets permettant d'abaisser globalement l'intensité de réflexion lumineuse du vitrage, cet autre revêtement va donc compléter son rôle optique en permettant d'atténuer sa coloration en réflexion, pratiquement en abaissant les valeurs de saturation C^* en réflexion dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) des vitrages.

Ce revêtement est avantageusement au contact du système fonctionnel, sous forme d'une couche mince au moins d'indice de réfraction intermédiaire entre ceux des matériaux avec qui elle se trouve en contact sur chacune de ses faces. Il peut notamment s'agir d'une couche mince d'indice de réfraction compris entre 1,6 et 1,9, notamment à base d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , d'oxynitrure d'aluminium AlN ou d'Yttrium Y_2O_3 , d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium $SiOC$, $SiON$, ou d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux, qui peuvent être déposés par des technologies utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, ou par des technologies du type pyrolyse, ces dernières étant tout particulièrement indiquées pour déposer des couches de dérivés de silicium.

Ce revêtement peut comporter non pas une couche, mais plusieurs, notamment être sous forme d'au moins deux couches superposées dont l'indice moyen est par exemple entre 1,6 et 1,9, par exemple un empilement SnO_2/SiO_2 ou $SnO_2/SiO_2/SnO_2$.

Ce revêtement peut aussi être une couche présentant un gradient d'indice dans son épaisseur, de façon à optimiser son ajustement par rapport aux indices des matériaux qui l'entourent. L'obtention d'une telle

couche à gradient par une technique de pyrolyse en phase vapeur (appelée aussi CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») est par exemple décrite dans le brevet WO-97/03029 (auquel on pourra également se reporter pour la couche à gradient du revêtement anti-reflets précédent).

5 Le vitrage selon l'invention peut également comporter un revêtement de primage/d'accrochage du système fonctionnel vis-à-vis de son substrat porteur, ce qui peut s'avérer particulièrement avantageux si le substrat est de nature polymère/plastique et non minéral du type verre. Le revêtement peut comporter une fine couche métallique, une couche de
10 dérivé de silicium du type SiO_2 ou en oxyde métallique approprié du type Al_2O_3 . Il peut aussi s'agir d'un vernis d'accrochage. Avantageusement, on peut également faire jouer à ce revêtement d'accrochage un rôle d'atténuation de la coloration du vitrage en réflexion, comme le revêtement spécifique évoqué plus haut, notamment s'il a un indice de
15 réfraction en adéquation avec celui du substrat plastique et celui de la couche du système fonctionnel avec qui il est en contact.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un revêtement hydrophile à propriétés anti-buée, ou hydrophobe à propriétés anti-pluie, sur au moins une de ses faces extérieures. Comme revêtement
20 hydrophobe adapté, on peut se reporter par exemple aux brevets EP-799 873 ou EP-692 463. Il peut s'agir notamment d'au moins une couche constituée à partir d'une composition comportant au moins un alkoxy silane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un
25 catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Brönsted. Le revêtement peut aussi comporter une couche de primage facilitant l'adhérence de la couche hydrophobe au verre, par exemple à base de silanes.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un
30 revêtement à propriétés photocatalytiques lui conférant des propriétés anti-salissures, notamment sur au moins une de ses faces extérieures. Il peut notamment s'agir de revêtement comprenant des matériaux semi-

conducteurs, du type oxyde ou sulfure cristallisé, présentant ce type de propriétés, notamment des oxydes cristallisés du type ZnO , WO_3 , SnO_2 et plus particulièrement de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase. Ce type de revêtement et leurs différents modes d'obtention sont notamment décrits dans les brevets WO-97/10186 et WO-97/10185. Ces revêtements permettent de dégrader les salissures de nature organique. Ils peuvent en outre être hydrophiles, et ainsi faciliter l'évacuation des salissures minérales également.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter au moins un revêtement à propriétés de blindage électromagnétique, notamment à propriétés d'écran vis-à-vis des rayonnements émis par des écrans émissifs du type écran plasma. Ce type de revêtement comporte par exemple au moins une couche mince essentiellement métallique, ou d'oxyde métallique conducteur, et/ou un ou plusieurs réseaux superposés de fils conducteurs métalliques et/ou une grille métallique.

Le système fonctionnel du vitrage se présente, comme on l'a vu précédemment, généralement sous forme d'une superposition de couches fonctionnelles disposées entre deux substrats porteurs/protecteurs pouvant être rigides, semi-rigides ou souples. Il peut avantageusement utiliser comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage et/ou au moins un substrat porteur souple que l'on peut associer par feuilleteage à un des substrats rigides constitutifs du vitrage. On peut également disposer le système fonctionnel sur un substrat approprié, puis simplement le protéger/l'encapsuler par un revêtement protecteur étanche en lui assurant une certaine protection mécanique. Il peut s'agir d'une couche minérale du type SiO_2 ou Si_3N_4 . Il peut aussi s'agir d'un matériau plutôt de type polymère(s), notamment sous forme d'un vernis (époxy, polyparaxylylène), ou d'une laque (polyuréthane, polyacrylique). Il peut s'agir, de préférence, d'une monocouche de polymère déposée sous vide.

L'invention a également pour objet l'utilisation des vitrages précédemment décrits en tant que vitrages pour le bâtiment, notamment

en tant que vitrages extérieurs, vitrages de cloisons intérieures ou portes vitrées (par exemple des vitrages de toiture du type vélux), et en tant que vitrages équipant des moyens de transport, notamment des vitrages automobiles (toits-autos, vitres latérales avant et arrière), des vitrages ferroviaires ou des vitrages d'avion, notamment en tant que pare-brise, bandeaux anti-solaires de pare-brise ou hublots. Ces vitrages sont aussi indiqués pour équiper des écrans de visualisation pour renforcer le contraste des images, notamment des écrans de télévision ou d'ordinateur. Ces vitrages peuvent également être utilisés en tant que protection de panneaux solaires (satellites), pour des objectifs d'appareil photographique, pour des lunettes de pilote d'avion, des lunettes de soleil ou ophtalmiques, ou encore en tant que vitrages aptes à protéger de la chaleur ou de la lumière violente des objets/végétaux qui y sont sensibles, par exemple pour équiper des serres ou des vitrines.

Comme évoqué plus haut, l'invention s'applique ainsi à différents types de vitrages électrochimiquement commandables. Il peut s'agir, comme on l'a vu, de vitrages à transmission/absorption lumineuse variable, notamment à système viologène ou électrochrome, notamment du type de ceux décrits dans les brevets précités EP-O 338 876, EP-O 408 427, EP-O 575 203, EP-O 628 849. Il se présente de préférence sous la forme d'un empilement de couches fonctionnelles comprenant successivement une couche électroconductrice de préférence transparente, une couche électrochrome dite cathodique susceptible d'insérer réversiblement des cations tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , une couche d'électrolyte, éventuellement une contre-électrode sous la forme d'une seconde couche électrochrome dite anodique également susceptible d'insérer réversiblement des cations et enfin une seconde couche électroconductrice.

En ce qui concerne la nature des couches électroconductrices du dispositif, il y a deux variantes possibles : on peut avoir recours à des matériaux à base d'oxydes métalliques dopés tels que de l'oxyde d'étain dopé au fluor $SnO_2:F$ ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO. On peut

aussi utiliser des couches de métaux ou en alliages métalliques, par exemple à partir d'or Au, d'argent Ag ou d'aluminium Al. Le dispositif possédant généralement deux couches électroconductrices, elles peuvent être soit toutes les deux métalliques, soit toutes les deux à base d'oxydes dopés, soit l'une à base de métaux et l'autre à base d'oxydes dopés. On peut également superposer plusieurs couches électroconductrices de natures différentes, par exemple une couche d'oxydes dopés associée à au moins une couche métallique dans un empilement du type ITO/Ag/NiCr par exemple.

10 Ces couches (ou au moins l'une d'entre elles) peuvent aussi être en polymère(s) conducteur(s).

Pour constituer la couche de matériau électrochrome cathodique, on peut choisir un matériau ou un mélange de matériaux choisi dans le groupe comprenant l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de molybdène MoO_3 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de titane TiO_2 , un matériau « cermet » (association de matériau métallique et céramique, notamment sous la forme de particules métalliques dans une matrice céramique) tel que WO_3/Au ou WO_3/Ag , un mélange d'oxydes de tungstène et de rhénium WO_3/ReO_3 . Ces matériaux conviennent notamment en cas d'insertion réversible d'ions lithium. Dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible de protons, on peut utiliser les mêmes matériaux, mais hydratés cette fois.

25 Pour constituer la couche de matériau électrochrome anodique, on peut choisir un matériau qui répond à la formule $M_xA_yU_z$, avec M un métal de transition, A l'ion utilisé pour l'insertion réversible, par exemple un alcalin ou un proton, et U un chalcogène tel que l'oxygène ou le soufre.

Il peut s'agir, notamment dans le cas d'une insertion d'ions protons H^+ , d'un composé ou d'un mélange de composés appartenant au groupe comprenant $LiNiO_x$, IrO_xH_y , $IrO_xH_yN_z$, NiO_x , $NiO_xH_yN_z$, RhO_x , CoO_x , MnO_x , RuO_x . Dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium Li^+ , on choisit plutôt un composé ou un mélange de composés appartenant au groupe

comprenant LiNiO_x , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_x\text{S}_n\text{O}_y$, IrO_x , Li_xIrO_y , $\text{Li}_x\text{S}_n\text{O}_y$, NiO_x , CeO_x , TiO_x , $\text{CeO}_x\text{-TiO}_x$, RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x .

En ce qui concerne le choix du matériau électrolyte, il y en a en fait de deux types comme cela a été évoqué précédemment.

5 Il peut s'agir d'une couche de liquide aqueux, tel que de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou phosphorique dans le cas d'une insertion réversible de protons, d'une couche de liquide anhydre tel que du carbonate de propylène contenant un sel de lithium dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium. Il peut aussi s'agir d'une couche de gel
10 ou de polymère, notamment des polymères conducteurs protoniques du type solution solide de polyoxyéthylène et d'acide phosphorique $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$.

Mais il peut aussi s'agir d'un électrolyte sous la forme d'un matériau solide, notamment à base d'oxyde métallique. Selon une variante de
15 l'invention, le système est choisi tel qu'il ne contient que des couches en matériaux solides. Dans le contexte de l'invention, on entend par « matériau solide » tout matériau ayant la tenue mécanique d'un solide, en particulier tout matériau essentiellement minéral ou organique ou tout matériau hybride, c'est-à-dire partiellement minéral et partiellement
20 organique, comme les matériaux que l'on peut obtenir par dépôt sol-gel à partir de précurseurs organo-minéraux. On a alors une configuration de système dit « tout-solides » qui présente un avantage en termes de facilité de fabrication. En effet, quand le système contient un électrolyte sous forme de polymère qui n'a pas la tenue mécanique d'un solide, par
25 exemple, cela contraint à fabriquer en fait, en parallèle, deux « demi-cellules » constituées chacune d'un substrat porteur revêtu d'une première couche électroconductrice puis d'une seconde couche électrochimiquement active, ces deux demi-cellules étant ensuite assemblées en insérant entre elles l'électrolyte. Avec une configuration
30 « tout-solides », la fabrication est simplifiée, puisque l'on peut déposer l'ensemble des couches du système, l'une après l'autre, sur un unique substrat porteur. On allège ainsi l'ensemble des opérations de fabrication

5

20

25

30

[illegible]

Ce système peut encore être associé à un autre verre pour constituer un double vitrage. Entre le verre 1 et le revêtement atténuant la couleur en réflexion, on peut aussi prévoir une feuille de polymère intercalaire du type PU et un autre verre : on peut ainsi apposer une structure (revêtement anti-reflets/verre 1) à une structure (système fonctionnel / revêtement atténuant la couleur/verre) feuilletées par une

feuille de polymère.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de différents modes de réalisation non limitatifs, en référence au dessin annexé qui représente :

□ figure 1 : un vitrage électrochrome à structure feuilletée en coupe,

Cette figure est extrêmement schématique et ne respecte pas les proportions entre les différents éléments représentés, ceci afin d'en faciliter la lecture. Ne sont pas représentées, notamment, toutes les connexions électriques qui sont connues en soi.

Les substrats rigides utilisés pour tous les exemples suivants sont des substrats en verre silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. (leur épaisseur peut en fait être choisie notamment dans la gamme des 0,7 à 6 mm).

Ce sont des substrats dits en verre « clair » commercialisés par SAINT-GOBAIN VITRAGE sous la dénomination Planilux.

EXEMPLE 1

La figure 1 représente un vitrage électrochrome à structure feuilletée à deux verres, dans une configuration adaptée par exemple à une utilisation en tant qu'écran de visualisation d'une télévision, à écran plat : sont représentés deux verres clairs 1, un système fonctionnel électrochrome 3 de type « tout-solides » constitué de l'empilement de couches fonctionnelles suivant et une feuille de polyuréthane 13 :

- une première couche électroconductrice 4 en $\text{SnO}_2\text{:F}$ de 500 nm,
- une première couche 5 de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté) IrO_x de 30 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté),

- ☐ une couche 6 en oxyde de tantale hydraté $Ta_2O_5 \cdot H_x$ de 5 nm à fonction d'accrochage,
- ☐ une couche 7 en oxyde de tungstène de 200 nm,
- ☐ une seconde couche 8 en oxyde de tantale hydraté de 200 nm,
- ☐ une seconde couche 9 de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène H_xWO_3 de 380 nm,
- ☐ une seconde couche 10 d'ITO de 280 nm.

Entre la couche électroconductrice 4 et le verre 2, se trouve un revêtement 11 dont la fonction est d'atténuer la couleur en réflexion du vitrage : il s'agit d'une couche d'oxycarbure de silicium SiOC d'indice environ 1,7 et d'épaisseur géométrique environ 50 à 55 nm (déposée de façon connue par CVD sur le verre 2). Son indice se trouve ainsi intermédiaire entre ceux des matériaux qui l'entourent, à savoir celui du verre 1 (environ 1,5) et de la couche 4 en $SnO_2:F$ (environ 2).

Sur la face extérieure du verre 2, est disposé un revêtement anti-reflets 12 se décomposant en la succession de couches suivantes (en partant de la surface du verre 2) :

SnO_2 (19nm) / SiO_2 (33nm) / Nb_2O_5 (115 nm) / SiO_2 (88nm)

Il a été déposé de façon connue sur le verre 2 par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène à partir de cibles appropriées en métal/silicium.

L'ensemble revêtement 12/verre 2/revêtement 11/système fonctionnel 3 est ensuite feuilleté au verre 1 par l'intermédiaire d'une feuille 13 en polymère organique du type polyuréthane d'épaisseur 1,24 mm au moins.

Le vitrage est monté de façon à ce que le verre 2 soit le verre tourné vers l'extérieur de l'écran.

On s'aperçoit qu'en combinant au système fonctionnel 3, les deux types de revêtements optiques 11 et 12, on parvenait à décaler vers des valeurs plus élevées la plage de T_L accessible, et à diminuer l'intensité de la couleur résiduelle en réflexion à l'état décoloré et à l'état coloré.

EXEMPLE 2

Un exemple 2 a été réalisé en utilisant les mêmes revêtements 11 et 12 et le même système fonctionnel 3 sur le même verre 2. Seule diffère ensuite la façon dont le verre est monté : ici, on a simplement surmonté la dernière couche 10 d'ITO du système fonctionnel d'une couche de vernis déposée sous vide en polyparaxylylène. On a ainsi une structure mono-verre du type : revêtement 12 / verre 1 / revêtement 11 / système fonctionnel 3 / vernis.

REVENDEICATIONS

1. Vitrage incorporant au moins un système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, notamment sous forme d'un système à matériau(x) d'insertion réversible du type système électrochrome (3) ou gazochrome, sous forme d'un système à valve
5 optique ou viologène, ou sous forme de système à cristaux liquides ou de gels cholestériques, **caractérisé en ce qu'il** comporte également au moins un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par ledit système audit vitrage, moyen comprenant au moins un revêtement (12) à propriétés
10 anti-réfléchissantes dans le visible.

2. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le revêtement (12) à propriétés anti-réfléchissantes est disposé sur au moins une de ses faces extérieures et comporte un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles ou une
15 couche à gradient d'indice de réfraction.

3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés anti-réfléchissantes (12) est également à propriétés anti-statiques, en comportant un empilement de couches minces dont au moins une est en matériau conducteur électrique
20 du type oxyde métallique dopé ou polymère conducteur.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte aussi un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par ledit système audit vitrage comprenant au moins un revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage ;
25

5. Vitrage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage est au contact du système électrocommandable, sous forme d'une couche mince d'indice de réfraction intermédiaire entre ceux des matériaux avec qui elle est en contact sur chacune de ses faces.
30

6. Vitrage selon la revendication 4 ou la revendication 5, **caractérisé en ce que** le revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage comporte une couche mince d'indice de réfraction

compris entre 1,6 et 1,9, notamment à base d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , d'oxycarbure et/ou d'oxynitride de silicium SiOC , SiON , ou d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux, ou au moins deux couches minces superposées dont l'indice de réfraction moyen est
5 compris entre 1,6 et 1,9, notamment un empilement $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ou $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$.

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte un revêtement de primage/d'accrochage du système électrocommandable (3) à son substrat porteur (2), notamment quand ce
10 dernier est un matériau polymère/plastique.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte également un revêtement à propriétés hydrophiles/anti-buée ou à propriétés hydrophobes/anti-pluie sur au moins une de ses faces extérieures.

15 9. Vitrage selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés hydrophobes comporte au moins une couche constituée à partir d'une composition comportant au moins un alcoxysilane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un
20 catalyseur choisi parmi un acide et/ou un base de Brönsted.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte également un revêtement à propriétés photocatalytiques/anti-salissures comprenant notamment du TiO_2 au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, notamment sur au
25 moins une de ses faces extérieures.

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte aussi au moins un revêtement à propriétés de blindage électromagnétique.

12. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le système électrocommandable (3) est une superposition de
30 couches fonctionnelles disposées entre deux substrats porteurs (1, 2), chacun desdits substrats pouvant être rigide, semi-rigide ou souple.

13. Vitrage selon la revendication 12, *caractérisé en ce que* le système électrocommandable (3) utilise comme substrat porteur au moins un des substrats rigides (2) constitutifs du vitrage, et/ou au moins un substrat porteur souple (13) associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutif (1) dudit vitrage.

14. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 11, *caractérisé en ce que* le système électrocommandable (3) est une superposition de couches fonctionnelles disposée sur un substrat porteur (2) et muni d'un film protecteur du type couche minérale ou polymère, notamment sous forme d'une laque ou d'un vernis.

15. utilisation du vitrage selon l'une des revendications précédentes en tant que vitrage bâtiment, notamment vitrage extérieur de cloison interne ou de porte vitrée, en tant que vitrage équipant les cloisons internes ou les fenêtres de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, en tant que vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou de télévision, pour des lunettes ou des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

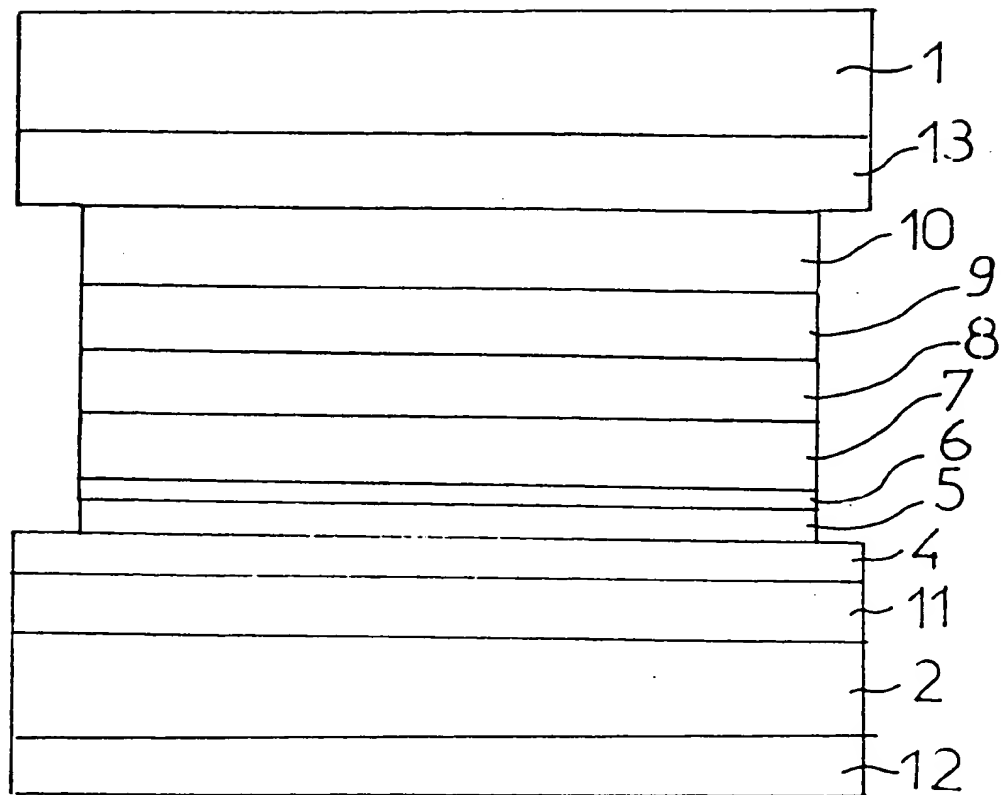


FIG-1